



Łomża, 4.03.2023

dr hab. Robert Charmas, prof. ANSŁ  
Zakład Technologii i Bezpieczeństwa Żywności  
Wydział Nauk Informatyczno-Technologicznych  
Akademia Nauk Stosowanych w Łomży

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marzeny Barbary Łazarczyk  
„Węglany: klasyczne i nieklasyczne ścieżki nukleacji i transformacji”

Podstawą recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marzeny Barbary Łazarczyk było pismo Zastępcy Dyrektora ds. naukowych Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie Pana dr hab. Jacka Gregorowicza, profesora Instytutu (z dn. 5.01.2023 r.) z prośbą o opracowanie recenzji pracy doktorskiej.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Marzeny Łazarczyk została przygotowana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod opieką promotorską dr hab. Piotra Zarzyckiego, prof. IChF PAN oraz promotora pomocniczego dr Karoliny Kędry.

Rozprawa została przygotowana w postaci monografii napisanej w języku polskim, natomiast wyniki badań w niej prezentowanych zostały dotychczas opublikowane w postaci dwóch oryginalnych artykułów w czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wymiany i międzynarodowym obiegu. Badania przedstawione w pracy doktorskiej zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach realizacji grantu Sonata Bis: UMO-2016/22/E/ST4/00446.



Pani mgr inż. Marzena Łazarczyk posiada dorobek naukowy złożony z czterech oryginalnych prac naukowych opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej takich jak *Colloids and Interfaces*, *Journal of Colloid Interface Science* i *Technical Physic Letter*. Uczestniczyła w ośmiu konferencjach naukowych przedstawiając wyniki swoich badań w wystąpieniu ustnym i w prezentacjach posterowych. Bardzo ważnym elementem rozwoju naukowego były szkolenia i przede wszystkim staże zagraniczne w renomowanych ośrodkach zajmujących się procesami adsorpcyjnymi: w Stanach Zjednoczonych w Lawrence Berkeley National Laboratory w Berkeley (Kalifornia) – dwukrotnie w 2018 i 2019, odpowiednio czterotygodniowy i ponad sześciotygodniowy staż oraz w Chorwacji w Laboratory of Physical Chemistry Uniwersytetu w Zagrzebiu – dwutygodniowy staż w 2019 roku. Wspomniany wcześniej grant naukowy Sonata Bis Narodowego Centrum Nauki wskazuje na interesującą tematykę naukową i na wysoką jakość merytoryczną prowadzonych badań przez Panią mgr inż. Marzenę Łazarczyk.

Proces wytrącania węglanów, którego poznanie jest głównym celem pracy doktorskiej, jest trudnym i złożonym procesem ze względu na równoczesny i szybki przebieg wielu ścieżek nukleacji. Doktorantka opracowała unikalny zestaw metod eksperymentalnych pozwalających na śledzenie przebiegu procesów zarodkowania, wzrostu i transformacji węglanu wapnia. Ideą było śledzenie tych procesów tak, aby były kontrolowane zarówno kinetycznie jak i termodynamicznie. Opracowana w dysertacji metoda analizy ścieżek nukleacji i transformacji węglanu wapnia, oparta została na czasowo-rozdzielczych pomiarach potencjometrycznych i elektrokinetycznych. Doktorantka przedstawiła wyniki badań eksperymentalnych potencjału zeta podczas tworzenia się fazy węglanowej, stężenia jonów wapniowych, struktury oraz morfologii kryształów.

Recenzowana rozprawa liczy 147 stron i zachowuje tradycyjny podział na część literaturową i eksperymentalną poprzedzoną rozdziałem pierwszym zawierającym wstęp i zakres pracy. W części literaturowej Doktorantka przedstawia w rozdziale 2 informacje dotyczące struktur i odmian polimorficznych węglanu wapnia jak i znaczenie oraz rolę węglanów w środowisku. Rozdział trzeci zawiera kinetyczne i termodynamiczne podejście do procesów wytrącania minerałów, gdzie doktorantka definiuje szybkość reakcji wraz z



doświadczalnymi metodami badania kinetyki oraz termodynamikę procesu zarodkowania i rozpuszczania minerałów.

Rozdział czwarty dysertacji zawiera przedstawiony w sposób zwarty i konkretny opis podwójnej warstwy elektrycznej zaczynając od modeli klasycznych a na modelach powierzchniowej kompleksacji kończąc. Rozdział piąty zawiera informacje związane ze wzrostem, czasem indukcji, morfologią i tworzeniem kryształów węgla wapnia, który jest minerałem objętym tematem badań niniejszej pracy doktorskiej.

Przedstawiona wiedza zawarta w pierwszych pięciu rozdziałach pracy doktorskiej w mojej ocenie wyczerpuje potrzebę wprowadzenia w modelowanie teoretyczne. Została ona przedstawiona w sposób logiczny i klarowny, z odpowiednimi pozycjami literaturowymi, których sekwencja przedstawia rozwój teorii adsorpcji jonów na granicy faz elektrolit/naładowana powierzchnia adsorbenta.

Część eksperymentalna zaczyna się od opisu zastosowanych metod eksperymentalnych co zostało przedstawione w rozdziale szóstym. Doktorantka omawia podstawy technik eksperymentalnych wykorzystywanych w badaniach, których wyniki stanowią trzon recenzowanej rozprawy. Jako cel postawiła sobie uzyskanie nowego wglądu w proces nukleacji i wzrostu kryształów węglanów wykorzystując czasowo-rozdzielcze pomiary elektrochemiczne i elektrolityczne. Doktorantka przede wszystkim skoncentrowała się na zbadaniu procesu zarodkowania i właściwościach minerałów węglowych przy różnych stężeniach jonów w roztworze monitorując skład roztworu i wielkość cząstek. Pomiar potencjału elektrokinetycznego dzeta umożliwił monitorowanie procesu zarodkowania in situ natomiast badanie wpływu nasycenia roztworu oraz obecności jonów magnezu za proces wytracania minerałów węglowych. Pomiary potencjału Pani mgr Marzena Łazarczyk skorelowała z nasyceniem i szybkością wzrostu kryształów, zależną od czasu.

W dalszej części rozdziału szóstego przedstawiono wsparcie powyższej analizy poprzez przedstawienie zastosowanej w pracy skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, proszkowej rentgenografii strukturalnej XRD oraz spektroskopii dielektrycznej, gdzie wykorzystano badania z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej (pomiar pH i stężenia jonów wapniowych).



W końcu, w rozdziale siódmym doktorantka przedstawiła użyte odczynniki i materiały oraz w ósmym przedstawiła wyniki swoich badań. Ponadto, zgodnie z przyjętymi zasadami w rozdziale dziewiątym przedstawiła wnioski, dziesiątym bibliografię (241 pozycji literaturowych), jedenastym – spis 20 rysunków, dwunastym – spis 7 tabel oraz trzynastym - spis 23 wykresów. Oceniam strukturę pracy jako poprawną a komfort dla czytelnika jest wysoki.

Skupię się obecnie na rozdziale przedstawiającym wyniki. Rozdział ten ma pojemność niemal 1/3 całej dysertacji. Rozdział w sposób klarowny przedstawia etapy eksperymentalne, które mają prowadzić do wniosków związanych z postawionym na początku pytaniem badawczym. Doktorantka analizuje zmiany stężenia jonów wapniowych oraz zmiany pH w procesie wytrącania węglanu wapnia. Następnie przedstawia zmiany potencjału dzeta węglanu wapnia w czasie. Śledzenie *in situ* początkowych etapów procesu pokazuje, że po początkowo szybkich zmianach potencjału elektrokinetycznego dzeta i stężenia jonów wapniowych następuje zmiana w kinetyce procesu. Przejawia się to w znacznie wolniejszych zmianach w obserwowanych wartościach parametrów w czasie co z kolei świadczy o wolniejszym ustalaniu stanu równowagi. Zmiany badanych parametrów zbiegają się ze spontanicznym tworzeniem termodynamicznie niestabilnych, ale kinetycznie preferowanych odmian polimorficznych i ich późniejszą transformacją do termodynamicznie stabilnych odmian oraz wskazują na wieloetapowość procesu wytrącania.

Równocześnie Doktorantka bada zmiany morfologii kryształów węglanu wapnia a połączenia tych wyników pozwala na przedstawienie schematu ścieżki nukleacji. W dalszej kolejności bada wpływ dodatku jonów magnezowych, które łącznie z wynikami zmian potencjału dzeta, charakterystyką strukturalną XRD i zmianami morfologii, pozwala na opracowanie całościowego i unikalnego podejścia pozwalającego stwierdzić, że:

- nukleacja węglanu wapnia przebiega wieloetapowo z początkowym stadium utworzenia waterytu przekształcającego się w kalcyt,
- po czasie około jednej godziny proces wytrącania węglanu wapnia spowalnia a roztwór zbliża się do stanu równowagi względem kalcytu,
- a wpływ dodatku jonów magnezowych na proces wytrącania węglanów jest istotny,



ponieważ stabilne formy węglanów tworzą się później w porównaniu do układu bez dodatkowych jonów, a w roztworze dłużej pozostają amorficzne formy uwodnione z powodu silniejszych właściwości hydratacyjnych jonów magnezu niż jonów wapnia. Natomiast sferolityczna morfologia kryształów, która jest charakterystyczna dla waterytu, zostaje zachowana po przemianie w kalcyt magnezowy. Liczba otrzymywanych cząstek o morfologii sferolitycznej jest proporcjonalna do stosunku ilościowego jonów magnezu i wapnia w roztworze.

Wnioski te mogły być wysunięte, dzięki temu, że analiza otrzymanych wyników została wsparta poprzez wyznaczenie modeli kinetycznych oraz zastosowanie metod obliczeniowych, przy założeniu, że kinetyka specjacji jonów w roztworze jest szybka w porównaniu z procesem zarodkowania. To właśnie pozwoliło na poznanie i opisanie mechanizmu procesów prowadzących do wytrącenia fazy węglanowej o określonej strukturze i morfologii.

Rozprawa doktorska napisana jest starannie, a opublikowanie wyników rozprawy w postaci pełno tekstowych artykułów weryfikuje przedstawione w rozprawie wyniki badań i ich interpretację zaproponowaną przez Doktorantkę. Obowiązkiem recenzenta obok ogólnej oceny rozprawy jest jednak wskazanie pewnych nieprecyzyjnych stwierdzeń, czy też zadanie pytań dotyczących niektórych szczegółowych kwestii. Dlatego też w kolejnej części recenzji pozwolę sobie na zebranie kilku uwag i wątpliwości dotyczących pracy.

Strona 49:

równanie (77) zawiera błąd, niepotrzebny znak minus po stronie produktów w przedstawionej równowadze nietrwałości kompleksu  $\text{SOH}^0$ .

Strona 51:

w równaniu (81) po stronie produktów w nawiasie powinno być  $(+\text{H}_2\text{O}, -\text{H}^+)$ .

Strona 55:

w równaniu (94) definicja wszystkich dostępnych miejsc na powierzchni to suma stężeń wszystkich rodzajów kompleksów powierzchniowych i miejsc wolnych  $\text{SO}^-$ . Niestety jest znak minus przed stężeniem  $\text{SOH}_2^+$ .



Strona 58:

w równaniu (107) ładunek powierzchniowy warstwy, gdzie umieszczone są aniony  $A^-$  powinien być definiowany poprzez stężenie kompleksu powierzchniowego  $SOH_2^+A^-$  a nie nieistniejącego  $SO_2^+A^-$ .

Strona 59:

w równaniu (116) brak nawiasu kwadratowego w liczniku ułamka przy stężeniu  $CO_3^{2-}$ .

Strona 82:

w równaniu (129) powinien w liczniku być iloczyn aktywności jonów. Również w równania (129) i (130) powinny mieć tę samą konwencję oznaczenia symbolu funkcji logarytmicznej o podstawie dziesięć, albo  $\log$  albo  $\log_{10}$ .

Strona 89:

w równaniu (134) powinno być  $CO_3^{2-}H^+$  i  $CO_3^{2-}Ca^{2+}$  zamiast  $CO_3^{-2}H^+$  i  $CO_3^{-2}Ca^{2+}$ .

Strona 58:

na tej stronie rozpoczyna się rozdział 4.3 zatytułowany: Specyficzne oddziaływania i energetyczna niejednorodność powierzchni. W tym rozdziale nie ma wzmianki o niejednorodności energetycznej powierzchni w rozumieniu energetyczna niejednorodność. Modelowaniem procesów adsorpcji jonów na naładowanych powierzchniach minerałów uwzględniając (tak jak robiła to Doktorantka) modele kompleksacji powierzchniowej oraz dodatkowo modele uwzględniające energetyczną niejednorodność powierzchni zajmował się zespół profesora Władysława Rudzińskiego z Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie. Możliwe, że dalszy rozwój badań związanych z kompleksami powierzchniowymi na powierzchni węgla wapnia właśnie powinien iść w kierunku zastosowania modelu random lub patchwise uwzględniających niejednorodność energetyczną powierzchni.



Przedstawione powyżej uwagi recenzenta w żaden sposób nie umniejszają znaczenia przedstawionej rozprawy doktorskiej. Przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wszystkie wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003, poz. 595 z późn. zm.). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Marzeny Barbary Łazarczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoki poziom niniejszej rozprawy oraz dorobek naukowy: współautorstwo dwóch publikacji bezpośrednio związanych z doktoratem i dwóch publikacji ze zbliżonej tematyki o wysokich współczynnikach impact factor - składam formalny wniosek do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk o wyróżnienie recenzowanej rozprawy mgr inż. Marzeny Barbary Łazarczyk. Znaczenie otrzymanych wyników jest istotne z praktycznego i poznawczego punktu widzenia.

*R. Charmas*

Robert Charmas